

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-244231

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
			7/022	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-52008

(22) 出願日 平成8年(1996)3月8日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 吉本 洋

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 鈴木 信雄

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、安全性に優れ、塗れ残り、ストリーション等の故障が無く、また、塗布均一性および溶液の保存安定性が優れ、しかも、吸湿性、感度、解像力、耐熱性及びレジスト形状に優れているポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 1, 2-ナフトキノンジアジド-4- (及び/又は-5-) スルホン酸エステル、及び(c) 置換基を有し得るアルコキシブチルアセテート及び/又はアルコキシペンチルアセテートを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 1, 2-ナフトキノンジアジド-4- (及び/又は-5-) スルホン酸エステル、及び(c) アルコキシブチルアセテート及び/又はアルコキシペンチルアセテートを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項2】 アルコキシブチルアセテートが3-メトキシブチルアセテートであることを特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】 (c) がアルコシアルキルブチルアセテート及び/又はアルコシアルキルペンチルアセテートであることを特徴とする請求項1記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項4】 アルコシアルキルブチルアセテートが3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートを含有することを特徴とする請求項3記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は輻射線に感応するポジ型フォトレジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトファブリケーション工程で好適に用いられる、塗布性能、溶液安定性、安全性に優れ、更には、高い解像力が得られ、耐熱性にも優れた微細加工用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを溶剤に溶解させて成るレジスト組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」としてUSP3666473号、同4115128号、同4173470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾール-ホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 1-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィー」(L. F. Thompson 「Introduction to Microlithography」ASC出版、No. 219号、p112~121)に記載されている。

【0003】結合剤としてのノボラック樹脂は、膨潤することなくアルカリ水溶液に溶解可能であり、また生成した画像をエッチングのマスクとして使用する際に特にプラズマエッチングに対して高い耐性を与えるが故に本用途に特に有用である。また、感光物に用いるナフトキノンジアジド化合物は、それ自身ノボラック樹脂のアルカリ溶解性を低下せしめる溶解阻止剤として作用するが、光照射を受けて分解するとアルカリ可溶性物質を生

じてむしろノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高める働きをする点で特異であり、この光に対する大きな性質変化の故にポジ型フォトレジストの感光物として特に有用である。

【0004】これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジスト組成物が開発、実用化され、集積回路の高集積度が要求される近年は、特に多用されている。従来、ポジ型フォトレジストの塗布溶剤には、グリコールエーテルと2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールのようなグリコールエーテルエステル、及びそれらのアセテート類、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどがこれまでごく一般的に使われてきた。

【0005】しかしながら、これらのグリコールエーテル誘導体を含む溶剤は、1979年にマウスの生殖機能に悪影響をもたらす懸念が指摘されて以来、欧米を中心に動物実験が繰り返され、生殖機能障害などの生体毒性が実際に確認され、作業者の安全に対する潜在的生物的危害であると報告された。(NIOH Current Intelligence Bulletin, Vol.39, No.5, 1983) 米国環境保護庁(EPA)が、1984年に規制強化を勧告し、規制強化の動きは広まった。

【0006】この事実に対応して、フォトレジスト製造者の多くにとって、エチレングリコールエーテル類を含まない低毒性溶剤のフォトレジスト製品の開発が望まれていた。代替の低毒性溶剤として、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のモノオキシカルボン酸エステル類(特公平3-22619号、US5238774、EP211667)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(特公平3-1659号、US619468)がある。これ以外にも、シクロペンタノンN-ヘキサノールや、ジエチレングリコールジメチルエーテル(SEMICONDUCTOR INTERNATIONAL, Vol.4, pp132-133, 1988)や、2-ヘプタノン(NIKKEI MATERIALS & TECHNOLOGY Vol.12, p83-89, 1993)、ヒルビン酸エチル(特開昭63-220139、特開平4-36752、US5100758)等の溶剤が提案されている。ところが毒性試験(慢性毒性、生殖毒性、催奇形性、変異原性、がん原性や、生命体運命に関する試験など)は長期間を要するためこれらのすべてが必ずしも安全性が証明されているわけでない。

【0007】そもそもエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが毒性を示すのは、生体代謝で2-エトキシエタノールに分解後、エトキシ酢酸になり、これが毒性(催奇形成)の原因と考えられている。しかし、例えば乳酸エチルは生体代謝で乳酸とエタノールとに分解するので安全と考えられており、食品添加物としても

認められている。エチル-3-エトキシプロピオネートは、生体代謝で、3-エトキシプロピオン酸、エチルマロン酸、マロン酸へと変わり、乳酸エチルと同様、アルコキシ酢酸は生成しないので安定性が高いと考えられている。同様アロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートもアロピレングリコールへと変わり、アルコキシ酢酸は生成せず、相当するエチレングリコール類より、ずっと低毒性であることが確かめられている。

【0008】このようにまず低毒性であることがフォトレジスト溶剤の満たすべき要件の1つとして挙げられる。次に満たすべき重要な要件は、塗布性である。近年LSIの高集積化等に伴い、ウエハーや角形基板の大型化が進んでいる。大型になるほど基板面内のスピン塗布均一性が悪くなったり、塗れ残りが発生し、工業的価値が低減するという問題がある。同様にロールコーターを用いて大型の角形基板等に塗膜を形成する際には、良好なレベリング性が要求される。

【0009】この塗布性を改良する目的で、特開昭58-105143号、同58-203434号、同62-36657号には公知のレジスト組成物用の溶剤であるエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ-ブチラクトン、乳酸エチル、乳酸メチルにフッ素系界面活性剤を配合することが記載されており、また、USP4526856号、特開昭59-231534号には、シクロペンタノン及びシクロヘキサンと炭素数5〜12の脂肪族アルコールを組み合わせることが記載されている。

【0010】ところが上記方法等により、たとえストリーションを防止することはできても、基板の径方向での塗布の均一性（膜厚の不均一化）が問題となることがしばしばある。例えば、乳酸エチル溶剤のレジストを塗布すると、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート溶剤に比較し、膜厚のパラツキが大きくなることが指摘（NIKKEI MATERIALS & TECHNOLOGY Vol.12, p87, 1993）されている。

【0011】このような塗布性は溶剤の蒸発速度、蒸発潜熱粘度などの物性と関係することが報告されており（月刊Semiconductor World, Vol.1, p125-128, 1991）、この問題を解決するために、乳酸エチルと3-エトキシプロピオン酸エチルを混合したり、（特開平3-504422、US-5063138 EP442952、WO90/05325）、乳酸エチルと酢酸イソアミル又は酢酸n-アミルの混合（US5336583、EP510670、特開平5-34918）、乳酸エチルとアニソール及び酢酸アミルの混合（US5128230）等の工夫がこれまでに数多くなされてきた。

【0012】この塗布性は塗布装置の改良、つまり、塗布雰囲気温度、基板温度、塗布レジストの温度、排気等の条件を最適化することによってもある程度、改良できるが、このような装置の条件によらず、均一な塗布性が得られるのが最も好ましい。上記の問題とは別に、1、2-ナフトキノンジアジド系感光剤を含有するフォトレジスト組成物を例えば孔径0.2μmのフィルターで濾過したのち放置すると、目視では観察しえない微粒子（ナフトキノンジアジド系の感光剤）が析出し、この微粒子の析出したレジスト組成物を更に長期にわたって保存すると、やがては沈澱の発生に至る場合があることが報告されている（US3148983号）。

【0013】このような微粒子を含有するレジスト組成物を用いてウエハー上にレジストパターンを形成すると、現像によりレジストが除去されるべき部分に微粒子が残り、解像度が低下するという問題がある。この経時安定性を改良する目的で、特開昭61-260239号、特開平1-293340号には、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルマロネート、エチルシアノアセテート、ブタンジオールの様に沸点が高く（180〜220℃）かつ溶解パラメーターが11〜12の溶剤を混合することが開示されている。

【0014】また、特開昭62-123444号、同63-220139号では、例えば2-メトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル等の様なモノオキシモノカルボン酸エステル類を含有する溶剤を用いることで安定性が改良されることが、特開昭59-155838号には特にシクロペンタノンが有効であることが、開示されている。

【0015】更に、特開昭60-121445号、同62-284354号、同62-178562号、同63-24244号、同63-113451号には保存安定性の改良された1、2-キノンジアジド化合物が開示されている。このように、感光剤が経時により析出せず、保存安定性が良好であることが、フォトレジスト溶剤の第3の満たすべき要件である。

【0016】さらに、特開平2-113249号、特開平6-67420号等に記載される様に、保存中に感光剤が分解すると感度変化を生じたり、内圧によりフォトレジストの容器（ガラス瓶）が割れる危険がある。このため感光剤を分解させない溶剤が好ましい。その他の満たすべき要件として、溶剤の吸湿性が少ないことや、月刊Semiconductor World Vol.1, p125-128, 1991に述べ

られている様に、レジストの諸特性(感度、解像力、プロファイル、スカム、密着性、耐熱性)を劣化させない溶剤が好ましい。例えば特開平5-173329号に記載されるように乳酸エチル等は、フォトレジストの調製工程中や塗布工程中で吸湿しやすい。吸湿したフォトレジストは、レジストの諸特性を劣化させる。

【0017】このように、これらの塗布性能及び溶液の保存安定性並びに、レジスト性能は、感光剤及びバインダーポリマー等の構成成分にかかる属性であると同時に、その溶媒によって大きく左右される特性であることが知られている。しかるに、この塗布性能と溶液の保存安定性、安全性、レジスト性能のすべてを同時に満足する溶剤はこれまで殆ど知られていないのが実状である。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安全性に優れ、塗れ残り、ストリーション等の故障の無い、塗布均一性に優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0019】さらに、本発明の別の目的は、溶液の保存安定性が優れ、保存中に感光剤の微粒子の析出や分解等が起きず、しかも、耐熱性に優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記諸特性に留意し、鋭意検討した結果、特定の化合物を溶剤として用いたフォトレジスト組成物が特異的に塗布性能と保存安定性、レジスト性能の点で優れていることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0021】即ち、本発明の目的は、(1)(a)アルカリ可溶性樹脂、(b)1,2-ナフトキノンジアド-4- (及び/又は-5-)スルホン酸エステル、及び(c)アルコキシブチルアセテート及び/又はアルコキシペンチルアセテートを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物、

(2)アルコキシブチルアセテートが3-メトキシブチルアセテートであることを特徴とする上記(1)記載のポジ型フォトレジスト組成物、

(3)(c)がアルコキシアルキルブチルアセテート及び/又はアルコキシアルキルペンチルアセテートであることを特徴とする上記(1)記載のポジ型フォトレジスト組成物、

(4)アルコキシアルキルブチルアセテートが3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートを含有することを特徴とする上記(3)記載のポジ型フォトレジスト組成物により達成された。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のアルコキシブチルアセテート及び/又はアルコキシペンチルアセテートとしては、3-メトキシブチルアセテート、3-エトキシブチルアセテート、4-メト

キシペンチルアセテート、4-エトキシペンチルアセテート等が挙げられる。更にこれらはアルキル基、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。置換基を有するアルコキシブチルアセテート及び/又はアルコキシペンチルアセテートとしては、アルコキシアルキルブチルアセテート及び/又はアルコキシアルキルペンチルアセテート、ジアルコキシブチルアセテート及び/又はジアルコキシペンチルアセテートが挙げられ、具体的には、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-エトキシ-3-メチルブチルアセテート、4-メトキシ-4-メチルペンチルアセテート、4-エトキシ-4-メチルペンチルアセテート、3,3'-ジメトキシブチルアセテート、4,4'-ジメトキシペンチルアセテートが挙げられる。上記アルコキシブチルアセテートとしては、3-メトキシブチルアセテート、3-エトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートが好ましく、特に、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートが好ましい。

【0023】本発明のアルコキシブチルアセテート、アルコキシペンチルアセテートは、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、3~900重量部、好ましくは10~900重量部、更に好ましくは20~800重量部の割合で使用される。本発明においては前記アルコキシブチルアセテート及び/又はアルコキシペンチルアセテート溶剤を主に用いることが好ましい。しかし、ポジ型レジスト組成物中の溶媒全量の2~100%の割合で用いることが可能であり、他の溶剤を溶媒全量の98重量%未満、好ましくは50重量%未満、更に好ましくは30重量%未満の範囲で混合することもできる。

【0024】混合できる他の溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル等のエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸プロピル、酪酸ブチル、安息香酸エチル、蔞酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等

のエステル類、メチルエチルケトン、ジ-iso-ブチルケトン、メチル-iso-ブチルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジ-iso-プロピルケトン、メチル-n-アミルケトン、メチル-iso-アミルケトン、3-メチル-2-ヘキサノン、4-メチル-2-ヘキサノン、メチル-n-ヘキシルケトン、メチル-iso-ヘキシルケトン、4-メチル-2-ヘプタノン、5-メチル-2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノン等の脂肪族ケトン類、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の脂環式ケトン類、アセチルアセトン、アセトニルアセトン等のジケトン類、1-メトキシ-2-ブタノン、1-エトキシ-2-ブタノン、1-メトキシ-3-ペンタノン、1-エトキシ-3-ペンタノン、1-メトキシ-2-ペンタノン、1-エトキシ-2-ペンタノン、4-n-プロボキシ-2-プロパノン、4-iso-プロボキシ-2-プロパノン、4-メトキシ-2-ブタノン、4-エトキシ-2-ブタノン、4-n-プロボキシ-2-ブタノン、4-iso-プロボキシ-2-ブタノン、5-メトキシ-2-ペンタノン、5-エトキシ-2-ペンタノン、5-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、5-メトキシ-3-メチル-2-ペンタノン、5-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、4-エトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、4-エトキシ-4-メチル-2-ブタノン、4-エトキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトエール類、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、3-ヒドロキシ-2-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、3-ヒドロキシ-2-ヘキサノン、4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトール類、ブチルアルコール、n-アミルアルコール、iso-アミルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール等のアルコール類、2-メトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ヒドロキシイソ酪酸メチル等のモノオキシカルボン酸エステル類、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アニソール等の芳香族炭化水素類、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル等のジケトン系溶剤、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の高極性溶剤類を挙げ

ることができる。

【0025】これらの中で3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピオン酸イソアミル、酢酸イソアミル、酢酸n-ブチル、2-ヘプタノン、2-メトキシ-2-メチル-4-ペンタノン等が特に好ましい。

【0026】本発明に用いるアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、アセトン-ビロガロール樹脂やポリヒドロキシスチレン及びその誘導体を挙げることができる。これらの中で、特にノボラック樹脂が好ましく、所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0027】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 4-トリメチルフェノール等のトリアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロボキシフェノール、p-プロボキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香族化合物を単独もしくは2種以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0028】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズ

アルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。

【0029】これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、硝酸、酢酸及びシュウ酸等を使用することができる。

【0030】また、特開昭60-45238、同60-97347、同60-140235、同60-189739、同64-14229、特開平1-276131、同2-60915、同2-275955、同2-282745、同4-101147、同4-122938等の各号公報に開示されている技術、即ち、ノボラック樹脂の低分子成分を除去あるいは減少させたものを用いてもよい。

【0031】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、2000~20000の範囲であることが好ましい。2000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、20000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは3000~15000の範囲である。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0032】また、ノボラック樹脂の分散度(重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比、即ちMw/Mn)が1.5~1.0のものが好ましく、更に好ましくは1.5~4.0である。1.0を越えると解像力が低下する傾向があり、他方、1.5未満ではノボラック樹脂を合成する上で高度の精製工程を要するので、実用上の現実性を欠き不適切である。

【0033】本発明に用いる感光剤としては、以下に示すポリヒドロキシ化合物の1, 2-ナフトキノンジアジド-5- (及び/又は-4-) スルホンクロリドとのエステル化物を挙げることができる。

【0034】ポリヒドロキシ化合物の例としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシ

ベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン類、

【0035】2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルベンチルケトン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルヘキシルケトン等のポリヒドロキシフェニルアルキルケトン類、

【0036】ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)プロパン-1, 3-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のビス(ポリヒドロキシフェニル)アルカン類、

【0037】3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸フェニル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル等のポリヒドロキシ安息香酸エステル類、

【0038】ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、ビス(3-アセチル-4, 5, 6-トリヒドロキシフェニル)-メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アルカン又はビス(ポリヒドロキシベンゾイル)アリアル類、

【0039】エチレングリコール-ジ(3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-ジ(3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)等のアルキレン-ジ(ポリヒドロキシベンゾエート)類、

【0040】2, 3, 4-ビフェニルトリオール、3, 4, 5-ビフェニルトリオール、3, 5, 3', 5'-ビフェニルテトラオール、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラオール、2, 4, 6, 3', 5'-ビフェニルペンタオール、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ビフェニルヘキサオール、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ビフェニルヘキサオール等のポリヒドロキシビフェニル類、

【0041】4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン等のビス(ポリヒドロキシ)スルフィド類、

【0042】2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のビス(ポリヒドロキシフェニル)エーテル類、

【0043】2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド等のビス(ポリヒドロキシフェニル)スルフォキシド類、

【0044】2, 2', 4, 4'-ジフェニルスルホン等のビス(ポリヒドロキシフェニル)スルホン類、

【0045】トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4', 4'-トリヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4',

3", 4"-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-
テトラメチルトリフェニルメタン、4-[ビス(3, 5-
ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-2-
メトキシフェノール、4, 4'-(3, 4-ジオール-
ベンジリデン)ビス[2, 6-ジメチルフェノー
ル]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチ
レン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノ
ール、4, 4', 2", 3", 4"-ペンタヒドロキシ-
3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタ
ン、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ヘキサヒドロキシ-
5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン、2, 3,
4, 2', 3', 4', 3", 4"-オクタヒドロキシ-
5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン、2, 4,
6, 2', 4', 6'-ヘキサヒドロキシ-5, 5'-
ジプロピオニルトリフェニルメタン等のポリヒドロキシ
トリフェニルメタン類、4, 4'-(フェニルメチレ
ン)ビスフェノール、4, 4'-(1-フェニル-エチ
リデン)ビス[2-メチルフェノール]、4, 4',
4"-エチリデン-トリスフェノール等のポリヒドロキ
シトリフェニルエタン類、

【0046】3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1,
1'-スビロビーインダン-5, 6, 5', 6'-テト
ロール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-
スビロビーインダン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-
ヘキサオール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-
1, 1'-スビロビーインダン-4, 5, 6, 4',
5', 6'-ヘキサオール、3, 3, 3', 3'-テト
ラメチル-1, 1'-スビロビーインダン-4, 5,
6, 5', 6', 7'-ヘキサオール等のポリヒドロキ
シスビロビーインダン類、2, 4, 4-トリメチル-
2', 4', 7'-トリヒドロキシフラバン、等のポリ
ヒドロキシフラバン類、

【0047】3, 3-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェ
ニル)フタリド、3, 3-ビス(2, 3, 4-トリヒド
ロキシフェニル)フタリド、3', 4', 5', 6'-
テトラヒドロキシスビロ[フタリド-3, 9'-キサ
ンテン]等のポリヒドロキシフタリド類、

【0048】モリン、ケルセチン、ルチン等のフラボ
ン色素類、

【0049】 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシ
フェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、
 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒド
ロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピルベン
ゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジエチル-4-
ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソプロピル
ベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-ジ n -プロ
ピル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリイソ
プロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(3, 5-
ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-
トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス

(3, 5-ジ n -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' ,
 α'' -トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)
1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' ,
 α'' -トリス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニ
ル)1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α ,
 α' , α'' -トリス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)
1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1, 3, 5-
トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)
ベンゼン、1, 3, 5-トリス(5-メチル-2-ヒド
ロキシフェニル)ベンゼン、2, 4, 6-トリス(3,
5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルチオメチル)メ
シチレン、1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシ
フェニル)エチル]-4-[α , α' -ビス(4"-ヒ
ドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチ
ル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-3-
[α , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチ
ル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(3', 5'-
ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-
[α , α' -ビス(3", 5"-ジメチル-4"-ヒド
ロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチ
ル- α -(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)エ
チル]-4-[α' , α' -ビス(3"-メチル-4"-
ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -
メチル- α -(3'-メトキシ-4'-ヒドロキシフェ
ニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(3"-メト
キシ-4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、
1-[α -メチル- α -(2', 4'-ジヒドロキシフェ
ニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4"-ヒ
ドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチ
ル- α -(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)エチ
ル]-3-[α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェ
ニル)エチル]ベンゼン等の特開平4-253058に
記載のポリヒドロキシ化合物、 α , α , α' , α' ,
 α'' , α'' -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)
-1, 3, 5-トリエチルベンゼン等の特開平5-22
4410号に記載のポリヒドロキシ化合物、1, 2,
2, 3-テトラ(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、
1, 3, 3, 5-テトラ(p-ヒドロキシフェニル)ペ
ンタン等の特開平5-303200号、EP-5301
48に記載のポリ(ヒドロキシフェニル)アルカン類、
【0050】p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベ
ンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 4, 6-トリヒド
ロキシベンゾイル)ベンゼン、m-ビス(2, 3, 4-
トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、m-ビス(2,
4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビ
ス(2, 5-ジヒドロキシ-3-ブロムベンゾイル)ベ
ンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-
メチルベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-
トリヒドロキシ-5-メトキシベンゾイル)ベンゼン、

p-ビス(2,3,4-トリヒドロキシ-5-ニトロベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2,3,4-トリヒドロキシ-5-シアノベンゾイル)ベンゼン、1,3,5-トリス(2,5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1,3,5-トリス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1,2,3-トリス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1,2,4-トリス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、 α , α' -ビス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)p-キシレン、 α , α' , α' -トリス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)メシチレン、

【0051】2,6-ビス-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル)p-クレゾール、2,6-ビス-(2-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2,4,6-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2,3,4-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス(2,3,4-トリヒドロキシベンジル)-3,5-ジメチルフェノール、4,6-ビス-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル)-ビロガロール、2,6-ビス-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル)-1,3,4-トリヒドロキシフェノール、4,6-ビス-(2,4,6-トリヒドロキシベンジル)-2,4-ジメチルフェノール、4,6-ビス-(2,3,4-トリヒドロキシベンジル)-2,5-ジメチルフェノール、2,6-ビス-(4-ヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス(4-ヒドロキシベンジル)-4-シクロヘキシルフェノール、2,6-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルベンジル)-4-フェニルフェノール、2,2',6,6'-テトラキス[(4-ヒドロキシフェニル)メチル]-4,4'-メチレンジフェノール、2,2',6,6'-テトラキス[(4-ヒドロキシ-3-ジメチルフェニル)メチル]-4,4'-メチレンジフェノール、2,2',6,6'-テトラキス[(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メチル]-4,4'-メチレンジフェノール、2,2'-ビス[(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチル]6,6'-ジメチル-4,4'-メチレンジフェノール等を挙げることができる。

【0052】また、ノボラック樹脂等フェノール樹脂の低核体を用いる事もできる。

【0053】前記感光物のエステル化反応は、所定量のポリヒドロキシ化合物と、1,2-ナフトキノンジアジ

ド-5-(及び/又は-4-)スルホニルクロリドとをジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン、クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレンあるいはジクロロエタン等の溶媒に溶かし、塩基性触媒、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-メチルピペラジン、4-ジメチルアミノピリジン等を滴下して縮合させる。得られた生成物は、水洗後精製し乾燥する。

【0054】通常のエステル化反応においては、エステル化数及びエステル化位置が種々異なる混合物が得られるが、合成条件又はポリヒドロキシ化合物の構造を選択することにより、ある特定の異性体のみを選択的にエステル化させることもできる。本発明でいうエステル化率は、この混合物の平均値として定義される。

【0055】このように定義されたエステル化率は、原料であるポリヒドロキシ化合物と1,2-ナフトキノンジアジド-5-(及び/又は-4-)スルホニルクロリドとの混合比により制御できる。即ち、添加された1,2-ナフトキノンジアジド-5-(及び/又は-4-)スルホニルクロリドは、実質上純でエステル化反応を起こすので、所望のエステル化率の混合物を得るためには、原料のモル比を調整すれば良い。

【0056】本発明において、好ましいエステル化率は、30~90%、好ましくは40~80%である。必要に応じて、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドと1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドを併用することもできる。

【0057】また、前記方法における反応温度は、通常-20~60℃、好ましくは0~40℃である。

【0058】本発明の感光性化合物は、本発明の組成物中に、単独でもしくは2種以上混合してアルカリ可溶性樹脂に配合して使用されるが、その配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し該化合物5~100重量部、好ましくは20~60重量部である。この使用比率が5重量部未満では残膜率が著しく低下し、また100重量部を越えると感度及び溶剤への溶解性が低下する。

【0059】本発明の組成物には、更に現像液への溶解促進のために、ポリヒドロキシ化合物を含有することができる。好ましいポリヒドロキシ化合物としては、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ビロガロール縮合樹脂、フロログルシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトラール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェ

ニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、バラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0060】これらのポリヒドロキシ化合物は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下、さらに好ましくは50重量部の割合で配合することができる。

【0061】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、ストリーション等の塗布性を更に向上させるために、界面活性剤を配合する事ができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, 431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロンNo. 75, No. 95(共栄油脂化学工業(株)製)等を

挙げるができる。これらの界面活性剤の配合量は組成物中のアルカリ可溶性樹脂及びキノンジアジド化合物100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0062】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0063】本発明のポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系界面活性剤等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0064】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じ、吸光剤、架橋剤、接着助剤を配合することができる。吸光剤は、基板からのハレーションを防止する目的や透明基板に塗布した際の視認性を高める目的で、必要に応じて添加される。例えば、「工業用色素の技術と市場」(CMC出版)や、染料便覧(有機合成化学協会編)に記載の市販の吸光剤、例えば、C.I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 56, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124, C.I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73, C.I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210, C.I. Disperse Violet 4, 3, C.I. Disperse Blue 96, C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163, C.I. Solvent Yellow 14, 16, 33及び56, C.I. Solvent Orange 2及び45, C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及び49, C.I. Pigment Green 10, C.I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。吸光剤は通常、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、100重量部以下、好ましくは50重量部以下、更に好ましくは30重量部以下の割合で配合される。

【0065】架橋剤は、ポジ画像を形成するのに影響の無い範囲で添加される。架橋剤の添加の目的は、主に、感度調整、耐熱性の向上、耐ドライエッチング性向上等である。架橋剤の例としては、メラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウルリル等にホルムアルデヒドを作用さ

せた化合物、又はそのアルキル変性物や、エポキシ化合物、アルデヒド類、アジド化合物、有機過氧化物、ヘキサメチレンテトラミン等を挙げることができる。これらの架橋剤は、感光剤100重量部に対して、10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合できる。架橋剤の配合量が10重量部を超えると感度が低下し、スカム（レジスト残渣）が生じるようになり好ましくない。

【0066】接着助剤は、主に、基板とレジストの密着性を向上させ、特にエッチング工程においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N、N'-ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトビリミジン等の複素環状化合物や、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物を挙げることができる。

【0067】これらの接着助剤は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、通常10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合される。

【0068】上記ポジ型フォトリソレジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上にスピンコート法、ロールコート法、フローコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ドクターコート法等の適当な塗布方法により塗布後ブリークして、所定のマスクを通して露光し、必要に応じて後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行い、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストを得ることができる。

【0069】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、％は、他に指定のない限り重量％を示す。

【0070】実施例1

m-クレゾール及びp-クレゾールを、硫酸を触媒とし

てホルムアルデヒドと縮合し、得られたノボラック樹脂（m-クレゾール/p-クレゾール=43/57モル比、Mw=7200）100重量部と2,3,4,4'

テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（平均エステル化率75%）26重量部、フッ素系界面活性剤「フロラードFC-430」（フロロケミカル-住友スリーエム製）0.05重量部を3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート340重量部に溶解し、ボアサイズ0.20μmのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過しポジ型フォトリソレジスト組成物を調整した。

【0071】このポジ型フォトリソレジスト組成物をキャノン社製塗布機CDR-650を用いて6インチシリコンウエハー上に塗布し、真空吸着式ホットプレートで110℃、60秒間乾燥して膜厚1.20μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜表面を光学顕微鏡によって観察し、塗れ残り及びストリーションの発生を調べたが、いずれも認められなかった。また、レジスト膜の表面粗さ（塗布均一性）をアルファステップ-100（TENCOR社製）で54ポイント測定したところ、σ値は25Åと小さかった。

【0072】また、調製したポジ型フォトリソレジスト組成物を40℃で1ヶ月間恒温に保ち、析出物の発生の経時試験（保存安定性試験I）を行った。経時試験における析出物の確認は組成物の液中の微粒子数を自動微粒子計測器（リオン社製KLE-21型）で測定した。（保存安定性試験I）

加熱保持前は、0.30μm以上の粒子数が6ヶ/mlであり、加熱保持後は8ヶ/mlであった。

【0073】また25℃で3ヶ月間、レジスト組成物を放置し、g線ステッパー（キャノン社製FPA1550M-III）を用い露光・2.38%TMAHで60秒間現像・流水により20秒間リンスしてレジスト感度を測定し、調製直後のものの感度と比較して差異の有無を調べたが（保存安定性試験II）、感度差は1%以下であった。

【0074】一方、調製したポジ型フォトリソレジスト組成物を150mlのビーカーに移し、25℃において開放状態で24時間静置し、水分含有率をカルフィッシャー測定器により求めた。開始時は0.10重量％であり、24時間後は、0.20重量％であり、吸湿性に優れることがわかった。

【0075】実施例2

実施例1で使用した2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル26重量部の代わりに、3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビーインダン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサオール、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エス

ル(平均エステル化率67%)25重量部を用い、それ以外は実施例1と同様にしてポジ型フォトレジスト組成物を調製評価した。結果を表-Aに示した。

【0076】実施例3~9、比較例1~4

実施例1で使用了3-メトキシ-3-メチルブチルア

セテートの代わりに表-Bに示す混合溶剤を用い、それ以外は実施例1と同様にしてポジ型フォトレジスト組成物を調製評価した。結果を表-Aに示す。

【0077】

【表1】

表-A

		塗布均一性 (σ 値)	保存安定性試験(I) 0.30 μ m以上の粒子数(ヶ/ml)		保存安定性試験(II) 感度変化(%)	吸湿性水分含有率(%)	
			経時前	加熱保持後		開始時	24時間後
実施例	1	2.5	6	8	<1	0.10	0.20
	2	2.5	6	8	<1	0.10	0.20
	3	2.5	5	8	<1	0.10	0.20
	4	2.7	5	10	<1	0.15	0.20
	5	2.7	5	12	<1	0.15	0.20
	6	2.3	7	8	<1	0.15	0.20
	7	2.5	6	8	<1	0.15	0.20
	8	2.7	5	7	<1	0.10	0.20
	9	2.7	6	7	<1	0.10	0.15
比較例	1	3.0	13	13	<1	0.15	0.20
	2	1.12	28	134	<1	0.10	0.30
	3	4.0	29	189	<1	0.20	0.60
	4	3.7	7	479	8	0.40	0.80
						0.20	0.40

【0078】

【表2】

表-B

		溶 剤	
実施例	3	3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	(70/30)
	4	3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	(10/90)
	5	3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート/プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート	(5/95)
	6	3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート/プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート	(80/20)
	7	3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート/プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート	(20/80)
	8	3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート/エトキシプロピオン酸エチル	(80/20)
	9	3-メトキシブチルアセテート/プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート	(30/70)
比較例	1	エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	
	2	2-ヒドロキシプロピオン酸エチル	
	3	3-メトキシ-3-メチルブチルアルコール	
	4	シクロペンタノン	

【0079】実施例10

m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノールを硫酸を触媒としてホルムアルデヒドと縮合し、得られたノボラック樹脂(m-クレゾール/p-クレゾール/2,5-キシレノール=50/25/25モル比、 $M_w=4120$)を分別再沈法により低分子量成分を53%除去したノボラック樹脂($M_w=10300$)75重量部と、4,4',4"-トリヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンの1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(平均エステル化率68%)28重量部、 α, α, α' -トリリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン25重量部、フッ素系界面活性剤「フロラドFC-430」0.05重量部を3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート374重量部に溶解し、ボアサイズ0.20 μ mのポリテトラフルオロエチ

レン製マイクロフィルターを用いて濾過し、ポジ型フォトレジスト組成物を調整した。

【0080】このポジ型フォトレジスト組成物をキャノン社製塗布機CDR-650を用いて6インチシリコンウエハー上に塗布し、真空吸着式ホットプレートで110℃、60秒間乾燥して膜厚0.98 μ mのレジスト膜を得た。このレジスト膜の塗布均一性、保存安定性

(I)、吸湿性を実施例1と同様にして評価し、保存安定性(II)を、実施例1のg線ステッパー(キャノン社製FPA1550M-III)の代わりに、i線ステッパー(ニコン社製NSR2005i9c)を用い、他は実施例1と同様にして評価した。結果を表-Cに示す。また、相対感度、解像力、耐熱性、レジスト形状を評価した。その結果を表-Dに示す。感度は0.50 μ mのマスクパターンを再現する露光量の逆数をもって定義し、下記比較例5の感度に対する相対値で示した。解像力は

0.50 μ mのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。耐熱性は実施例1と同様の方法で評価した。

【0081】レジストの形状は0.50 μ mのレジストパターン断面におけるレジスト壁面とシリコンウエハーの平面のなす角(θ)で表した。これから判るように、本発明の溶剤を用いたレジストは従来より知られている溶剤に比べて優れた性能を有することがわかった。

【0082】実施例11~14

実施例10で使用した感光剤の代わりに表-Eに示す感光剤を用いたこと以外は実施例10と同様にして、組成物を調製し評価した。結果を表-C及び表-Dに示す。

比較例5

実施例10で使用した3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートの代わりに、2-ヘプタノンをを用いた他は実施例10と同様にして組成物を調製し評価した。結果を表-C及び表-Dに示す。

【0083】比較例6

実施例10で使用した3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートの代わりに、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルと酢酸ブチル(85対15)の混合溶剤を用いた他は実施例10と同様にして組成物を調製し評価した。結果を表-C及び表-Dに示す。

【0084】

【表3】

表-C

	塗布均一性 (σ 値)	保存安定性試験(I) 0.30 μ m以上の粒子数(ヶ/m ²)		保存安定性試験(II) 感度変化(%)	吸湿性水分含有率(%)	
		経時前	加熱保持後		開始時	24時間後
実施例10	2.6	6	8	<1	0.10	0.15
11	2.7	5	7	<1	0.10	0.15
12	2.6	8	9	<1	0.10	0.20
13	2.2	7	8	<1	0.10	0.20
14	2.5	3	5	<1	0.10	0.20
比較例5	2.9	5	392	3	0.10	0.20
6	4.8	2.5	3.2	2	0.15	0.50

【0085】

【表4】

表-D

	相対感度	解像力 (μ m)	耐熱性 ($^{\circ}$ C)	レジスト形状 (θ)
実施例10	0.95	0.32	150	88
11	0.90	0.32	150	89
12	1.05	0.30	150	88
13	1.00	0.30	150	89
14	1.05	0.30	155	88
比較例5	1.00	0.35	145	86
6	1.02	0.35	145	86

【0086】

【表5】

表-E

	感 光 剤	エステル化率(%)
実施例11	α , α , α' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-トリイソプロピルベンゼンの1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸エステル	60
12	2, 2', 6, 6'-テトラキス[(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メチル]-4, 4'-メチレンジフェノールの1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸エステル	50
13	2, 6-ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルベンジル)-p-クレゾールの1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸エステル	67
14	1, 3, 3, 5-テトラ(p-ヒドロキシフェニル)ペンタンの1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸エステル	69

【0087】実施例15

m-クレゾール、p-クレゾールを、蔞酸を触媒としてホルムアルデヒドと縮合して得られたノボラック樹脂（m-クレゾール/p-クレゾール=60/40、Mw=12000）100重量部と2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアドー5-スルホン酸エステル（平均エステル化率50%）33重量部、ノニオン系界面活性剤ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル0.5重量部を3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート320重量部に溶解し、ボアサイズ0.20 μ mのポリテトラフルオロエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、フォトレジスト組成物を調整した。

【0088】このフォトレジスト組成物を大日本スクリーン製のロールコーターRC-350型を用いて、300mm \times 300mmのITO基板上に塗布膜厚1.60 μ になるようにロールコートし、ロールなじみ性とレベリング性を調べた。結果を表-Fに示す。ロールなじみ性

は、ドクターロール上で発生する筋跡の消失時間で評価した。つまり短時間で筋が消えるものがロールなじみ性に優れる。

【0089】レベリング性は、基板に塗布されたレジストのロール溝跡の消失時間と表面粗さにより評価した。また、面内の均一性を評価するために、表面粗さを測定した。すなわち、ロール溝跡が短時間で消え、面内が均一であるものがよい。表-Fに示す様にロールなじみ性、レベリング性ともに従来知られている溶剤より優れていた。

【0090】比較例7

実施例15で使用した3-メトキシ-3-メチルブチルアセテートの代わりにエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを用いたこと以外は実施例15と同様に組成物を調製評価し、その結果を表-Fに示した。

【0091】

【表6】

表-F

	ロールなじみ性 筋跡の消失時間 (秒)	レベリング性	
		ロール溝跡の 消失時間 (秒)	表面粗さ (σ 値, \AA)
実施例 15	450	300	200
比較例 7	480	360	248

【0092】

【発明の効果】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、安全性に優れ、塗れ残り、ストリーション等の故障の無い、塗布均一性に優れている。更に、溶液の保存

安定性が優れ、保存中に感光剤の微粒子の析出や分解等が起きず、しかも、吸湿性、感度、解像力、耐熱性及びレジスト形状に優れている。